

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-179496

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/00	503			C1-2
B41N 1/08				C3-4
3/03				
C22C 21/00	N			
C22F 1/04	L			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全9頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-320674	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月22日	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
		(72) 発明者	小屋 美廣 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72) 発明者	富安 寛 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版及びその製造方法並びに印刷版用アルミニウム合金板及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 Fe: 0.25~0.5%、Si: 0.03~0.1%、Cu: 0.005~0.040%、Ti: 0.005~0.020% および残部不可避不純物からなり Al 純度 ≥ 99.5% であり、最外表面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが 50~200 μm であることを特徴とする硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化し、その上に感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

Fe: 0.25~0.5%、Si: 0.03~0.1%、Cu: 0.005~0.040%、Ti: 0.005~0.020% および残部不可避不純物からなり Al 純度 ≥ 99.5% であり、最外表面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが 50~200 μm であることを特徴とする硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化される可視画性に優れた印刷版用アルミニウム合金板。

【効果】 感光層を設け、製版処理した際に、優れた可視画性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Fe : 0.25 ~ 0.5%, Si : 0.03 ~ 0.1%, Cu : 0.005 ~ 0.040%, Ti : 0.005 ~ 0.020% および残部不純物からなり Al 純度 $\geq 99.5\%$ であり、最外面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化し、その上に感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項 2】 Fe : 0.25 ~ 0.5%, Si : 0.03 ~ 0.1%, Cu : 0.005 ~ 0.040%, Ti : 0.005 ~ 0.020% 残部不純物からなり Al 純度 $\geq 99.5\%$ であるアルミニウム合金鑄塊を、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で均質化処理後、 $430 \sim 480^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を開始し、更に板厚 $3.5 \sim 10\text{mm}$ の間で、 $380 \sim 430^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を終了した後、さらに仕上熱間圧延を行い、次に冷間圧延、中間焼鈍を施し、更に冷間圧延を行うことにより最外面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ に制御され、硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化し、その上に感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項 3】 Fe : 0.25 ~ 0.5%, Si : 0.03 ~ 0.1%, Cu : 0.005 ~ 0.040%, Ti : 0.005 ~ 0.020% および残部不純物からなり Al 純度 $\geq 99.5\%$ であり、最外面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化される可視画性に優れた印刷版用アルミニウム合金板。

【請求項 4】 Fe : 0.25 ~ 0.5%, Si : 0.03 ~ 0.1%, Cu : 0.005 ~ 0.040%, Ti : 0.005 ~ 0.020% 残部不純物からなり Al 純度 $\geq 99.5\%$ であるアルミニウム合金鑄塊を、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で均質化処理後、 $430 \sim 480^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を開始し、更に板厚 $3.5 \sim 10\text{mm}$ の間で、 $380 \sim 430^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を終了した後、さらに仕上熱間圧延を行い、次に冷間圧延、中間焼鈍を施し、更に冷間圧延を行うことにより最外面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ に制御することを特徴とする硝酸水溶液を用いて電気化学的に粗面化される可視画性に優れた印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

【請求項 5】 前記仕上熱間圧延の終了温度を $260 \sim 350^\circ\text{C}$ で行うことを特徴とする請求項 2 記載の感光性平版印刷版の製造方法。

【請求項 6】 前記仕上熱間圧延の終了温度を $260 \sim 350^\circ\text{C}$ で行うことを特徴とする請求項 4 記載の印刷版用アルミニウム合金板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は可視画性に優れた感光性平版印刷版及びその製造方法並びに印刷版用アルミニウム合金板及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来、印刷版とくにオフセット印刷版用支持体としてはアルミニウム又はその合金板（以下、アルミ板と称す）が使用されているが、該支持体はその上に設けられる感光層と適度の接着性を有しかつ親水性および保水性を有していることが必要とされる。この目的の内、保水性に関しては支持体表面を均一且つ緻密な砂目を有する様に粗面化処理が行われている。該粗面化法としてはロール状金属ワイヤーやナイロンブラシを回転させて行うワイヤーグレイン、ブラシグレインや研磨剤を表面に衝突させて行うブラストグレイン、液体に研磨剤を分散させた研磨液（スラリー液）を圧縮空気や高压液体と共にノズル内または外で合流させ加速吹きつけをする方法などの機械的粗面化方法が提案されているが、研磨剤の版への残存とそれに起因する汚れ及び研磨装置のメンテナンス性や運転経費が多くなる等の問題を有する。

【0003】 これに対し、電解グレイニングと称される電気化学的エッチング法は電解液の流れや極間距離等の電場の均一性に留意すれば後は電流の制御のみで全幅、全長さで均一なピットと粗さが得られる点が前述の機械的粗面化手法よりも優れていると言える。また、砥粒の突き刺さりや残留に起因する製版及び印刷性能上のトラブル発生の可能性も少ない。電解研磨浴としては通常塩酸または硝酸を主体とした水溶液で行われるが、硝酸水溶液を用いた方が印刷時の保水性に置いては塩酸水溶液よりも優れる。

【0004】 しかし、上記硝酸水溶液による電気化学的粗面化法においても、用いるアルミニウムによっては不均一なエッチングが得られマクロ的外観不良や性能欠陥、即ち可視画性の劣る印刷版となることがあった。機械的粗面化の欠点を補うため電気化学的粗面化を組み合わせることも行われるが、両処理工程の間に化学エッチングが必要など工程が複雑になり装置の多さなどから、管理上好ましくない。また、アルミ板に起因するエッチングの不均一は機械的粗面化を前工程として用いても決して解消できるものではない。

【0005】 現在、平版印刷版用アルミニウム材としては、1050 (JIS H 5052) が使用されているが、電気化学的粗面化法を用いた場合での均一性を得ることについては、特開昭 58-221254 号、特開昭 59-93850 号、特開昭 59-220895 号および特開昭 59-220396 号各公報等のアルミ板の組成および金属間化合物の析出コントロールに関するもの、特開昭 60-215725 号および特開昭 61-272357 号公報等の組成に加え中間焼鈍温度や圧延率

のコントロールに関するもの、特開昭52-58602号公報等の陰陽電気量比のコントロール、特開昭60-21298号公報等の浴組成コントロール、特開昭58-207400号公報等の周波数コントロールによるものがある。

【0006】前述の様に電気化学的粗面化における電解液に硝酸水溶液を用いた場合、肉眼（マクロ）的にエッチングの不均一が生じ、外観上の欠陥及び性能的欠陥、即ち可視画性の低下といった問題が発生することがある。これを一般にストリーク（ス）と称する。このストリークに関しては特開平3-122241号公報の実施例にその記載があるとともに、特開平3-177528号公報に鋳塊への結晶粒微細化のためのTiの添加によりストリークスを良好と出来るとの記載はあるがTiが最も多く添加されている比較例においてもスクリークスは不良の評価となっている等改善が不十分であった。従って、これらにより製造した1050であってもスクリークに関する性能は大きくバラついており、エッチング不均一の発生による可視画性のバラツきの現象が観察され、可視画性低下の防止を目的とした素材のエッチングの不均一の発生を改善する必要性が生じた。

【0007】上記スクリークに関する従来技術に記載されている様に、平版印刷用アルミニウム板は熱間圧延を経て最終的に冷間圧延し、更に必要に応じレベラー矯正されて得られるが熱間圧延で形成された結晶粒は冷間圧延工程に中間焼鈍を入れ、通常の結晶粒を小さくする工夫をしても、冷間圧延後も延伸された薄い最外層として残ることが知られている。

【0008】本発明者らは、可視画性を向上するために鋭意検討の結果、タッカー氏液（塩酸：硝酸：フッ酸＝1：2：2）による金属学的判断のための表面組織の観察は、従来アルミニウム合金板表面のかかなりの深さ（5μm程度の深さ）まで処理してから肉眼で観察を行っていたが、アルミニウム合金板の最外表面層（表皮～2μm迄）のマクロ組織粒を観察し、該マクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさを特定範囲内とするように微細に管理すればこの課題が見事に達成されることを究明したものである。

【0009】つまり、従来の金属学的観察では冷間圧延までの履歴全ての影響を受けた組織を観察していたが、本発明ではアルミニウム合金板のごく表面の組織及び性質が硝酸での電解粗面化の場合に観察されるストリークに大きく影響し、これが可視画性に影響を及ぼすので熱間圧延までの履歴の影響を強く受けた組織を観察し、マクロ組織粒の粒径を管理すればよいことを見出したものである。

【0010】通常、輸送時のスリ疵発生防止等のためアルミニウム合金板表面に揮発性油等を塗布する事が多いが、これの除去および表面の均一化のために前処理を施す。この前処理により0.8μm程度以下の表面が除去

されることが多い。さらにこれに続く電解粗面化にて2μm前後の表面除去がなされ、ここで観察され得る組織は電解開始直後の部位の組織であることを究明し、従って最外表皮層（上記前処理により0.8μm程度以下の表面除去部～2μm迄の部分は今後は最外表皮層と呼称する）部分のマクロ組織粒を微細にすることでストリークを良好に保ち、可視画性を安定・向上出来ることを究明したものである。さらにこのためには、この部分のマクロ組織粒の大きさ200μm以下に管理することにより達成可能なことを解明したものである。

【0011】即ち、本発明の目的は感光性平版印刷版用のアルミニウム板を、硝酸を主体とする水溶液を用いて電気化学的に粗面化する時発生するマクロ的エッチングの不均一に起因する印刷版上の可視画性欠陥を、最外表皮層のマクロ組織粒を微細にしたアルミニウム合金板を用いることにより解決することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、最外表面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさが200μm以下に制御されたアルミニウム板を、硝酸を主体とする水溶液を用いて電気化学的に粗面化された印刷版用アルミニウム合金板および前記電気化学的粗面化面上に感光層を設けた感光性平版印刷版に存する。また、その最外表面層のマクロ組織粒の圧延方向に垂直な方向の大きさを50μm以上200μm以下に制御するため、500～600℃で均質化処理後、430～480℃で熱間粗圧延を開始し、板厚10～35mmの間で380～430℃で熱間粗圧延を終了し、仕上熱間圧延の終了温度を260～350℃で行う可視画性の優れた印刷版用アルミニウム合金板の製造方法および感光性平版印刷版の製造方法に存する。

【0013】

【作用】上記に説明した様に、可視画性を向上するためには、熱間圧延を中心とする最表皮部の組織制御が重要となる。通常の平版印刷版用のアルミニウム板は、鋳造→均質化処理→熱間圧延→冷間圧延→中間焼鈍→仕上冷間圧延（更に必要に応じ、レベラー矯正）の工程により製造されるが、熱間圧延で形成された結晶粒は冷間圧延後も延伸された薄い最外層として残るため、上記の硝酸水溶液による電気化学的な粗面化処理により、マクロ組織粒が引き伸ばされた光沢度の異なる筋状の集合体として現れ、露光・現像後の可視画性に悪影響を及ぼす。

【0014】また、熱間圧延で得られた組織は冷間圧延と中間焼鈍を組み合わせると、熱間圧延で得られた結晶粒の内部で更に小さいほぼ同一方向の結晶組織を形成する。これを通常ミクロ組織と呼び、この結晶粒径が小さいと引張強度・耐力が高くなることが一般に知られている。

【0015】上記最外表皮組織粒径を小さくし、可視画性を向上させる本発明を、下記に詳細に説明する。

(1) 最外表皮層のマクロ組織粒: $50 \sim 200 \mu\text{m}$
ここで、上記の本発明課題である可視面性を向上させるべき平版印刷版用のアルミニウム板を得るためには、この最外表皮層のマクロ組織粒の大きさを $50 \sim 200 \mu\text{m}$ にする必要がある。

【0016】最外表皮層のマクロ組織粒が $200 \mu\text{m}$ を越えると、マクロ組織粒が引き伸ばされた光沢度の異なる筋状の集合体として現れ、露光・現像後の可視面性が低下する。また、最外表皮層のマクロ組織粒が $50 \mu\text{m}$ では、強度調整のために、焼鈍回数を更に1回増加する10 必要があり、この結果バーニング処理後の強度が著しく低下する。また、本発明に適用されるアルミ板の化学組成としては以下とする。

【0017】(1) $\text{Fe}: 0.25 \sim 0.5\%$

Fe は電解粗面化の均一化の作用を有する。 Fe はアルミニウム合金中で他の元素と結びつき $\text{Al}-\text{Fe}$ 系の共晶化合物を形成する元素であり、これは再結晶粒の微細化に効果があると共に、均一な電解粗面を形成する効果がある。 0.25% 未満では熱延時の動的再結晶粒の微細化効果が少なく、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性に劣る。また、 0.5% を越える含有量では粗大化合物の形成により電解粗面化面が不均一になる。

【0018】(2) $\text{Si}: 0.03 \sim 0.10\%$

Si は、 $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 系金属間化合物を形成し、熱間パス間での再結晶の核として作用するため熱延時の再結晶粒微細化効果を有するが、 0.03% 未満では効果が少なく、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性に劣る。また、 0.10% を越える含有量では粗大化合物の形成により電解粗面化面が不均一になる。

【0019】(3) $\text{Cu}: 0.005 \sim 0.040\%$

Cu はアルミニウムに固溶状態で存在し、アルミマトリクスと金属間化合物の電位を調整する作用がある。 0.005% 未満では、電解粗面化ピットが過少となり耐腐性に劣る。 0.040% を越えると電解エッチングピットが過大となり、均一性に劣る。

【0020】(4) $\text{Ti}: 0.005 \sim 0.040\%$

結晶粒微細化剤として $\text{Ti}-\text{B}$ の母合金を添加している。この $\text{Ti}-\text{B}$ の添加により铸塊組織を微細化する効果が得られる。しかし、 Ti が 0.040% を越えると粗大化合物を形成し、電解粗面化面が不均一になる。逆に、 0.005% 未満では結晶粒微細化効果が少なく、羽毛状晶の発生による筋が印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性を劣化される。

【0021】(5) その他の不純物および Al 純度 $\geq 99.5\%$

本発明における印刷版用アルミニウム板を構成するアルミニウム中に含まれる不純物としては、通常市販されている Al 地金に含まれる不純物程度であれば本発明の目

的を損なうものではない。即ち、 $\text{Mg}: 0.020\%$ 以下、 $\text{Cr}: 0.020\%$ 以下、 $\text{Zn}: 0.020\%$ 以下ならば特に問題はなく、更に Al 純度 $\geq 99.5\%$ であれば粗大化合物による電解粗面化面の均一性を劣化させることはない。

【0022】上記の化学組成のアルミニウム合金において、平版印刷版用のアルミニウム板は通常、鑄造—均質化处理—熱間圧延—冷間圧延—中間焼鈍—仕上冷間圧延—レベラー矯正の工程により製造されるが、上記最表皮層の結晶粒を小さくするために、本アルミニウムを特に下記の方法により製造する。

【0023】(1) 本発明では、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で均質化处理をする必要がある。温度が 600°C を越えると結晶粒径が粗大になり、上記のマクロ組織が粗大となり、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性が劣化される。また、 500°C 未満では均質化が不足し、電解粗面化面が不均一になる。

【0024】(2) 本発明では、 $430 \sim 480^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を開始する必要がある。この時、上記の均質化処理後、本温度域に冷却後開始しても、上記均質化終了後に熱間粗圧延の為の再加熱後に熱間粗圧延を行っても良い。この時、 430°C 未満で熱間粗圧延を開始すると組織の不均一化を招き、電解粗面化面が不均一になる。また 480°C を越える温度で熱間粗圧延を開始すると熱間パスでの結晶粒成長によりマクロ組織が $200 \mu\text{m}$ 以上と粗大となり、印刷版支持体となつての露光・現像処理における可視面性に劣る。

【0025】(3) 本発明では、板厚 $10 \sim 35 \text{mm}$ の間で $380 \sim 430^\circ\text{C}$ で熱間粗圧延を終了する必要がある。熱間粗圧延は繰り返し行うことにより動的再結晶を繰り返し行えるためにマクロ組織の微細化が可能である。しかし、通板条件によってはマクロ組織粒が不均一になったり、粗大化を招いたりし、特に熱間粗圧延を終了する板厚 $10 \sim 35 \text{mm}$ と温度の管理が重要となる。 35mm を越える板厚で熱間粗圧延を終えると仕上熱間圧延での加工率が高くなるために、動的再結晶効果が高くなり、最外表皮層のマクロ組織粒が粗大に成り易く、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性に劣る。また、同温度域での熱間粗圧延を板厚 10mm 未満で行っても最表皮層のマクロ組織粒の微細化は可能であるものの、後に同温度域より低温で通板される熱間仕上圧延や冷間圧延における板幅方向・長手方向の平面性制御が困難となる。板厚 $10 \sim 35 \text{mm}$ において、 380°C 未満では熱間粗圧延での動的再結晶効果が少ないため、部分的に再結粒をしない部分が生ずることがあり、最表皮層のマクロ組織が不均一となり、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視面性に劣る。また 430°C を越える温度で熱延粗圧延を行うと結晶粒成長により再結晶粒が $200 \mu\text{m}$ 以上と粗大となり、印刷版支持体となった後の露光・現像処理における

可視画性に劣る。

【0026】(4)更に仕上熱間圧延を終了する時に、260～350℃で行う必要がある。260℃未満で仕上熱間圧延をすると、温度が低すぎて安定した熱間圧延が行えなく、最終品質である平面性等が劣化し易くなる。また350℃を越えると部分的に再結晶を生じる領域があり、かえってマクロ組織の不均一さが目立つようになり印刷版支持体となった後の露光・現像処理における可視画性に劣るため、350℃以下とする。

【0027】次に、アルミ板を粗面化するに先立ち、アルミ板に周知の前処理を行い、圧延油の除去と表面の洗浄等を行う。その方法はトリクレン等の溶剤や界面活性剤および水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法等があげられる。また、アルカリで脱脂処理した場合にはスマットが発生するので、これを硝酸、硫酸等で浸漬処理することが好ましい。

【0028】アルミニウム板を好ましくは交流を用いて電気化学的に粗面化するが、電解液としては硝酸のみの水溶液が好ましく、必要により塩酸・硫酸・クエン酸・酒石酸等の各種有機酸を加えることもできる。また、硝酸水溶液の濃度としては1～10%が一般的である。交流電源としては従来公知のものが使用されるが好ましくは正弦波の単相及び三相交流等が使用される。粗面化面としては、中心線粗さであるRaが0.3～0.8μm程度となる条件が好ましく、処理温度としては20～30℃、電流密度としては60～100A/dm²が一般的である。

【0029】また、上記電解粗面化処理後に化学的な処理を行うことが好ましい。この目的は上記電気化学粗面化処理でできた表面に残存しているスマット等を取り除くためである。この化学的処理の方法例としてはアルミニウムを溶解する酸、またはアルカリ水溶液に浸漬処理する方法等があり、先に説明の機械的粗面化処理した後の化学処理の場合と同様にして行うことができる。また、アルカリ液で処理した場合にはこれにより生ずるスマットを硝酸・硫酸等に浸漬することが好ましい。

【0030】以上のように処理されたアルミ板は、更に常法に従って硫酸、リン酸等の水溶液での電解処理による陽極酸化処理、しかる後に必要に応じて親水化または不活性化のために熱水処理、珪酸塩、酢酸塩、親水性高分子化合物を含有する水溶液に浸漬処理等を行うことができる。

【0031】このようにして得られたアルミ板に常法に従って感光層を設けて感光性平版印刷版を得ることができる。これを製版処理して得た平版印刷版は可視画性に優れた性能を有している。ここで適用される感光層の感光物質は特に限定されるものでなく、一般的に周知の物が適用でき、例えば親水性ポリマーとジアゾニウム塩からなる組成物、キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性

樹脂からなる組成物、活性光線の照射により二量化する不飽和カルボン酸、例えばけい皮酸、フェニレンジアクリル酸をその構成成分とするポリマーとの組成物あるいはアジド系感光性組成物等が挙げられる。

【0032】

【実施例】本発明に係る平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法の実施例を説明するが本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例に限定されるものではない。

<例1～15>表-1に示すX、Y、Xのアルミニウム鋳塊を、面削して470mm厚さとし、表-2に示すNo. 1～15の条件で均質化処理、熱間粗圧延、仕上熱間圧延を施し、冷間圧延-中間焼鈍(400℃×0sec)-冷間圧延を行い、0.30mm厚さのAl板コイルを得た。

【0033】得られた板をイソプロピルアルコールに1分浸漬し、トリクレンによる蒸気洗浄を5分行った後、25℃のタッカー氏液(塩酸・硝酸・沸酸=1:2:2)に15秒浸漬直後に水洗処理を行った。このアルミ板の表面に20～60°で斜光を入射させ、50倍で光学顕微鏡による写真を撮り、最外表皮層のマクロ組織粒の評価を行った。表面観察写真より全長100cmの線を圧延方向に垂直に引き、最外表皮層のマクロ組織粒の平均長さを測定し、平均長さおよび均一性をそれぞれ以下のように評価した。

【0034】

【表1】

〔マクロ組織粒の平均長さ〕

評価×(不良):平均長さが200μmを越えるもの

○(良好):平均長さが200μm以下のもの

〔マクロ組織粒の均一性〕

評価×(不良):マクロ組織粒の最大と最小の差が40μmを越えるもの

○(良好):マクロ組織粒の最大と最小の差が40μm未満のもの

【0035】得られた板コイルを、5%水酸化ナトリウム水溶液で温度50℃で5秒間脱脂後、30%硝酸で温度25℃で30秒間中和洗浄し、2wt%、25℃の硝酸電解液で50Hz、電流密度80A/dm²、8秒の交流電解粗面化処理をし、1%水酸化ナトリウム水溶液で温度50℃で5秒間脱脂後、30%、25℃硝酸で10秒間中和洗浄し、水洗・乾燥させ、30%、30℃の硫酸で10A/dm²の陽極酸化処理を行い、更に湯洗浄し乾燥させ、粗面化表面を走査電子顕微鏡(SEM)を用いて500倍で表面観察を行い、写真を撮った。この電解表面の観察写真よりトータル100cmの線を引き、線の下にあるピットの平均の大きさを測定し、均一性を以下のように評価した。

【0036】

【表2】

〔ピットの均一性〕

評価× (不良) : 最小のピットと最大のピットの大きさの差が $3\mu\text{m}$ よりも大きいもの

○ (良好) : 最小のピットと最大のピットの大きさの差が $3\mu\text{m}$ 未満のもの

【0037】上記の陽極酸化処理し、更に湯洗淨し乾燥させたコイルに下記組成の感光性組成物塗布液を回転塗布機を用いて塗布し、 90°C で4分間乾燥し、感光層膜厚が $2.2\text{g}/\text{m}^2$ のポジ型感光性平版印刷版を得た。

【0038】

【表3】

〔感光性組成物塗布液〕

・ナフトキノン (1, 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホンクロリドとピロガロール - アセトン樹脂 ($M_w = 2,500$) のエステル化生成物 (縮合率 20%) …… 20部

・フェノールと m-, p- 混合クレゾール (フェノール : m-クレゾール : p-クレゾール = 5 : 57 : 38) とホルムアルデヒドの共重縮合樹脂 ($M_w = 5,500$) …… 80部

・p-tert-オクチルフェノールとホルムアルデヒドより合成されたノボラック樹脂 ($M_w = 1,800$) とナフトキノン - (1, 2) - ジアジド - (2) - 5 - スルホン酸クロライドとのエステル化合物 (縮合率 50%) …… 1部

・3, 4-ジメトキシ安息香酸 …… 5部

・2-トリクロロメチル-5- [β-(2-ベンゾフリル) ビニル] - 1, 3, 4-オキサジアゾール …… 1部

・ビクトリアピュアブルー BOH (保土谷化学 (株) 製) …… 1部

・メチルセロソルブ …… 800部

【0039】こうして得られた感光性平版印刷版 500×500 サイズを 1kW メタルハライドランプ (岩崎電気 (株) 製、“アイドルフィン 2000”) を光源として 60 秒間全面露光し、コニカ (株) 製現像液 “SDR-1” の 6 倍希釈溶液で 25°C 、45 秒間現像を行い、可視画性を以下のように評価した。

【0040】

【表4】

〔可視画性〕

評価× (不良) : 全面にストリークが見られ実用支障が予想されるまたは全面に強いストリーク模様がみられる。

○ (良好) : ストリークの発生がないか、かすかに見えるまたは部分的には見えるが版の仕上がり観察に支障のないもの

【0041】

【表5】

表-1

素 材	化 学 组 成							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
X	0.052	0.28	0.009	0.006	0.001	0.004	0.033	99.6
Y	0.037	0.32	0.024	0.001	0.001	0.001	0.015	99.6
Z	0.087	0.35	0.035	0.001	0.001	0.007	0.009	99.5

表-2

No	素 材	均質化 処理 温度 (°C)	熱 間 粗 圧 延			熱間仕上 圧延終了 温度 (°C)	製 品 評 価			備 考	
			開始 温度 (°C)	終了 板厚	終了 温度 (°C)		最外表皮層 マクロ組織粒 (μm)	電解粗面化 表面均一性 (μm)	可視面性 の評価		
1	X	550	460	12	404	0	4	○○○○○○	866483	○○○○○○	本発明例
2	Y	550	450	25	397	707	±1	7	222222	○○○○○○	"
3	Z	590	480	25	418	208	±1	5	222222	○○○○○○	"
4	X	590	470	35	413	328	±1	2	222222	○○○○○○	"
5	Y	590	470	10	429	335	±1	8	222222	○○○○○○	"
6	Z	510	430	15	431	301	±1	1	222222	○○○○○○	"
7	X	180	443	5	399	0	6	×	73336333448	×○××○×○××	比較例
8	Y	900	439	1	412	106	233	×	252552526223	○×○××○×○○	"
9	Z	550	410	5	402	651	±±±±±±±±	×	73336333448	○×○××○×○○	"
10	X	550	460	8	422	302	±±±±±±±±	×	73336333448	○×○××○×○○	"
11	Y	590	480	5	474	327	885027±±±±	×	73336333448	○×○××○×○○	"
12	Z	550	440	5	400	334	7335669924	×	73336333448	○×○××○×○○	"
13	X	550	455	5	401	324	5135269924	×	73336333448	○×○××○×○○	"
14	Y	590	445	5	400	336	885027±±±±	×	73336333448	○×○××○×○○	"
15	Z	510	455	1	401	305	7335669924	×	73336333448	○×○××○×○○	"

【0042】表-2中のNo. 1~6は上記評価のどの項目も良好である本発明例であり、No. 7~15は上記の評価項目のどれか一つ以上が評価×であった比較例である。

【0043】<例16~19>表-1に示す化学成分を有するNo. 16~No. 19のアルコール鑄塊を、面削して470mm厚さとし、590℃で均質化処理を行い、熱間粗圧延を460℃で開始し、25mm厚さで3

92℃で終了し、更に仕上熱間圧延を300℃で終了した後、最外表皮層のマクロ組織粒が50μm未満となったために、表-3に示す焼鈍を行った後、冷間圧延-中間焼鈍(410℃×0sec)-冷間圧延を行い、0.30mm厚さのAl板コイルを得た。

【0044】

【表6】

表-3

No.	素材	中間焼鈍		製 品 評 価							備 考
		温 度 (°C)	時 間 (Hr)	最外表皮層 マクロ組織粒 (μm)		電解粗面化 表面均一性 (μm)		可視面性 の評価	耐バーニング 性の評価 (N/mm ²)		
16	X	402	3	74	○	2.5	○	○	130	○	本発明例 "
17	Y	440	3	67	○	2.6	○	○	128	○	
18	Z	375	4	43	○	2.6	○	○	63	×	比 較 例 "
19	X	460	3	37	○	2.5	○	○	35	×	

【0045】最外表皮層のマクロ組織粒・電解粗面化面の均一化評価・可視面性評価は、上記表-2での熱間圧延条件と同様に行い、次いで、上記と同様にして得たポジ型感光性平版印刷版を280℃の炉に6分間挿入してバーニング処理を施した後にJIS13B試験片を作製し、5mm/minの引張試験を行い、耐バーニング性を以下のように評価した。

【0046】

【表7】

〔耐バーニング性〕

評価×（不良）：耐力 $\sigma_{0.2}$ が120（ N/mm^2 ）未満のもの

○（良好）：耐力 $\sigma_{0.2}$ が120（ N/mm^2 ）以上の

表-4

No	素材	電 解 粗 面 化 条 件			製 品 評 価			備 考
		硝酸濃度 (wt%)	硝酸水溶液 の温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	電 解 粗 面 化 表面の均一性 (μm)	可視面性 の評価		
20	X	2	25	70	2.4	○	○	本発明例 " " "
21	Y	1	27	80	2.6	○	○	
22	Z	5	28	100	2.5	○	○	
23	X	9	22	90	2.5	○	○	
24	Y	12	24	100	8.4	×	×	比 較 例 " " " " "
25	Z	0.5	25	70	10.3	×	○	
26	X	2	35	80	11.6	×	×	
27	Y	3	18	80	7.5	×	○	
28	Z	2	28	110	9.4	×	×	
29	X	1	22	50	4.1	×	○	

【0050】得られたコイルを、5%水酸化ナトリウム水溶液で温度50℃で5秒間脱脂後、30%硝酸で温度25℃で30秒間中和洗浄し、表-4に示す硝酸濃度・温度・電流密度で50Hzの交流電解粗面化処理を行い、1%水酸化ナトリウム水溶液で温度50℃で5秒間脱脂後、30%、25℃硝酸で10秒間中和洗浄し、水洗・乾燥させた板を得た。

【0051】電解粗面化面の均一化評価・可視面性評価は、上記表-2での熱間圧延条件と同様に行った。表-

もの

【0047】表-3中のNo. 16~17は上記評価の良好である本発明例であり、No. 18~19は上記の評価項目が評価×であった比較例である。

【0048】<例20~29>表-1に示す化学成分を有するNo. 20~No. 29のアルコール鑄塊を、面削して470mm厚さとし、590℃で均質化処理を行い、熱間粗圧延を434℃で開始し、15mm厚さで温度400℃で終了し、仕熱間圧延を303℃で終了し、冷間圧延-中間焼鈍（410℃×0sec）-冷間圧延を行い、0.30mm厚さのAl板コイルを得た。

【0049】

【表8】

4中のNo. 20~23は上記評価のどの項目も良好である本発明例であり、No. 24~29は上記の評価項目のどれか一つ以上が評価×であった比較例である。

【0052】<例30~41>表-5に示す化学成分を有するA~Lのアルミニウム鑄塊を、面削して470mm厚さとし、590℃で均質化処理を行い、熱間粗圧延を454℃で開始し、20mm厚さで温度400℃で終了し、仕上熱間圧延を303℃で終了し、冷間圧延-中間焼鈍（420℃×0sec）-冷間圧延を行い、0.

30mm厚さのAl板コイルを得た。

【0053】最外表皮層のマクロ組織粒・電解粗面化面の均一化評価・可視面性評価は、上記表-2での熱間圧延条件と同様に行った。表-6中のNo. 30~41は、前提条件である化学組成を外れているが故に、上記

の評価項目のどれか一つ以上が評価×であった比較例である。

【0054】

【表9】

表-5

素 材	化 学 組 成							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
A	0.17	0.28	0.033	0.00	0.00	0.00	0.032	99.4
B	0.02	0.31	0.014	0.00	0.00	0.00	0.015	99.5
C	0.04	0.23	0.024	0.00	0.00	0.00	0.015	99.6
D	0.06	0.55	0.024	0.00	0.00	0.00	0.015	99.3
E	0.05	0.30	0.003	0.00	0.00	0.00	0.013	99.8
F	0.05	0.31	0.050	0.00	0.00	0.00	0.015	99.5
G	0.05	0.31	0.009	0.03	0.00	0.00	0.035	99.5
H	0.05	0.31	0.011	0.00	0.03	0.00	0.035	99.5
I	0.05	0.31	0.009	0.00	0.00	0.03	0.035	99.5
J	0.06	0.31	0.024	0.00	0.00	0.00	0.045	99.6
K	0.06	0.27	0.028	0.00	0.00	0.00	0.004	99.5
L	0.05	0.31	0.024	0.00	0.00	0.00	0.015	99.4

表-6

No	素 材	製 品 評 価			備 考
		最 外 表 皮 層 マクロ組織粒 (μm)	電 解 粗 面 化 表 面 の 均 一 性 (μm)	可 視 面 性 の 評 価	
30	A	124	5.3	○	比 較 例
31	B	168	2.3	○	"
32	C	171	2.8	○	"
33	D	82	10.2	○	"
34	E	77	—	○	"
35	F	73	9.2	○	"
36	G	81	4.3	○	"
37	H	76	5.1	○	"
38	I	86	3.6	○	"
39	J	88	3.7	○	"
40	K	202	2.7	○	"
41	L	61	10.2	○	"

(※) ピット過少により、均一性の評価を×とした。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C25F 3/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

(72) 発明者 高田 輝雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 細野 晋一郎

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15番地 株式会社神

戸製鋼所真岡製造所内

(72) 発明者 星野 晃三

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15番地 株式会社神

戸製鋼所真岡製造所内